

1. Зорин З. М., Лашнев В. И., Сидорова М. П. и др. Измерение потенциала и тока течения в тонком капилляре. — Коллоид. журн., 1974, т. 39, № 6, с. 1154—1161.
2. Сидорова М. П., Ликлема Й., Фридрихсберг Д. А. О потенциалах двойного электрического слоя в растворах потенциалопределяющих ионов — Коллоид. журн., 1976, т. 38, № 4, с. 716—720.
3. Сидорова М. П., Фридрихсберг Д. А. Метод определения адсорбционных потенциалов ионов на границе раздела раствор—твердая фаза. — Коллоид. журн., 1977, т. 39, № 6, с. 1108—1111.
4. Старов В. М., Чураев Н. В. Влияние повышенной вязкости граничных слоев воды на электрокинетические явления в капиллярах. — Коллоид. журн., 1979, т. 41, № 2, с. 197—206.
5. Лашнев В. И., Соболев В. Д., Чураев Н. В. Вязкость жидкостей в порах разделительных мембран. — Теорет. основы хим. технологии, 1976, т. 10, № 6, с. 926—933.
6. Greenberg S. A., Jarnutowski R., Chang T. N. — J. Colloid Sci., 1965, vol. 20, N 1, p. 20—25.

УДК 541.18

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТОНКОГО ДВОЙНОГО СЛОЯ НА ЭЛЕКТРООСМОС И КОЛЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОФОРЕЗ

Ю. Б. Борковская, Н. И. Жарких

1. Электроосмос и коллективный электрофорез [1, 2] — перспективные методы исследования двойного электрического слоя (ДЭС), образующегося на поверхности дисперсных частиц. Нахождение зависимости скорости электроосмоса и коллективного электрофореза от параметров системы в общем случае является очень трудной математической задачей. Ограничимся случаем тонкого ДЭС: $\kappa a \gg 1$, где κ^{-1} — дебаевский радиус, a — радиус кривизны дисперсной частицы. Однако и в этом приближении задача остается достаточно сложной, так как требует решения системы уравнений гидродинамики и электростатики с граничными условиями на поверхностях всех дисперсных частиц.

Простое решение в приближении тонкого ДЭС и без учета поверхностной проводимости дисперсных частиц и поляризации ДЭС было получено Смолуховским (см. [3]) много лет тому назад. В приближении Смолуховского отношение скорости электрофореза U_{ef} к напряженности приложенного электрического поля E (электрофоретическая подвижность) замечательным образом оказывается не зависящим от геометрии системы, т. е. от формы, размера частиц, их расположения и объемной доли p (отношение объема частиц к объему электролита).

Однако при достаточно больших значениях поляризационного критерия $Re_1 = 2\kappa^0/K \cdot a$ (κ^0 — поверхностная проводимость, K — проводимость электролита) учет поляризации ДЭС необхо-

дим, так как приводит к новым (даже качественным) закономерностям. В частности, появляется зависимость электрофоретической подвижности от геометрии системы.

Теория поляризации до настоящего времени была развита лишь для единичных частиц [3]. Ячеечный метод решения системы уравнений с граничными условиями на поверхностях сложной формы, использовавшийся прежде для решения чисто гидродинамических задач [4] и сформулированный в [5] для рассмотрения электрокинетических явлений, позволяет вычислить электрофоретическую подвижность для сколь угодно концентрированных дисперсий сферических или цилиндрических частиц.

Настоящая работа посвящена выводу и анализу выражений для электрофоретической подвижности систем сферических частиц и цилиндрических частиц, ориентированных поперек поля.

Скорость коллективного электрофореза равна скорости электроосмоса, взятой с обратным знаком (обе они определяются скоростью относительного движения частицы и жидкости), поэтому полученные для электрофореза формулы будут описывать и электроосмос. В зависимости от условий эксперимента наблюдается электрофорез или электроосмос. Если движению дисперсных частиц специально создаются препятствия в виде пористых перегородок или при большой объемной доле в дисперсной системе появляется структурирование [2], то наблюдается электроосмос, в противном случае — электрофорез.

Эти же формулы справедливы и для тока течения, так как ячейный метод сформулирован на основе термодинамики необратимых процессов, а потому имеется симметрия полученных кинетических коэффициентов. Заметим, что такая же задача в дебаевском приближении для ДЭС произвольной толщины решена в [6]; мы же рассмотрим случай тонкого ДЭС, не ограничивая величины ζ -потенциала.

2. Будем говорить о безразмерной электрофоретической подвижности \tilde{u}_{ef} , определенной в [1] следующим образом:

$$\tilde{u}_{ef} = \frac{6\pi\eta F}{\varepsilon RT} \frac{U_{ef}}{E}, \quad (1)$$

где U_{ef} — скорость электрофореза; E — напряженность приложенного поля; остальные обозначения являются общепринятыми. Под полем будем понимать поле вне дисперсной системы E , связанное с полем внутри дисперсной системы (E_d) соотношением

$$EK = E_d K_d, \quad (2)$$

где K_d — проводимость дисперсной системы; K — проводимость электролита. Именно определенная таким образом \tilde{u}_{ef} в пределе Смолуховского ($Re_l = 0$) не зависит от объемной доли. Формулу (1) в таком случае можно переписать следующим образом:

$$\tilde{u}_{ef} = \frac{6\pi\eta F}{\varepsilon RT} \frac{U_{ef}}{E_d} \frac{K}{K_d}, \quad (3)$$

или

$$\tilde{u}_{ef} = \frac{6\pi\eta F}{\varepsilon RT} \frac{U_{ef}}{i} K, \quad (4)$$

где i — плотность тока в электрофоретической ячейке. Как известно [3], в пределе Смолуховского $U_{ef}/i = \varepsilon\zeta/4\pi\eta K$, а, следовательно, безразмерная электрофоретическая подвижность в этом пределе

$$\tilde{u}_{ef}^{cm} = 3/2\tilde{\zeta}, \quad (5)$$

где $\tilde{\zeta} = F\zeta/RT$ — безразмерный электрокинетический потенциал. Отметим, что при рассмотрении электрофореза одной частицы уточнение определения E не имело значения, так как для одной частицы $p = 0$, $K_d = K$ и $E_d = E$.

В обозначениях ячеечной модели [5]

$$i = \bar{I}_2, \quad K_d = L_{22}, \quad U = -\bar{I}_1, \quad U_{ef}/E_d = -L_{12},$$

а значит,

$$\tilde{u}_{ef} = - \frac{6\pi\eta F}{\varepsilon RT} \frac{L_{12}K}{L_{22}}, \quad (6)$$

или

$$\tilde{u}_{ef} = - \frac{6\pi\eta F}{\varepsilon RT} \frac{I_1 K}{I_2}, \quad (7)$$

величина $U_{e0}/i = -U_{ef}/i = \bar{I}_1/\bar{I}_2$ (U_{e0} — скорость электроосмоса) называется электроосмотическим переносом P . Таким образом, электрофоретическая подвижность связана с электроосмотическим переносом постоянным коэффициентом.

3. Выражение для L_{12} получено в [7] для системы ориентированных поперек поля цилиндрических частиц. Для сферических частиц L_{12} можно получить аналогичным образом. Оба эти выражения можно записать одной формулой со множеством обозначений:

$$L_{12} = \frac{Fc_0}{\eta a} (1 - p) [(z^+ D^+ + z^- D^-) R_3 + (D^+ - D^-) R_4]. \quad (8)$$

Здесь

$$R_3 = -a \left[\frac{\Gamma_1^+ z^+}{D^+ M^+} - \frac{\Gamma_1^- z^-}{D^- M^-} \right] / \left[\frac{z^+ M_1^+}{M^+} + \frac{z^- M_1^-}{M^-} \right]; \quad (9)$$

$$R_4 = -a \left[\frac{\Gamma_1^+}{D^+ M_1^+} + \frac{\Gamma_1^-}{D^- M_1^-} \right] / \left[\frac{M^+}{z^+ M_1^+} + \frac{M^-}{z^- M_1^-} \right], \quad (10)$$

где для цилиндров

$$M^\pm = (1 + p) + (1 - p) B^\pm, \quad (11)$$

$$M_1^\pm = (1 + p) + (1 - p) A^\pm, \quad (12)$$

а для сфер

$$M^{\pm} = (1 + p/2) + (1 - p) B^{\pm}, \quad (13)$$

$$M_1^{\pm} = (1 + p/2) + (1 - p) A^{\pm}, \quad (14)$$

$c_0 = c_{\infty}^{\pm} z^{\pm}$ — нормальная концентрация электролита; c_{∞}^{\pm} — концентрации ионов в основном объеме электролита; z^{\pm} и D^{\pm} — валентности и коэффициенты диффузии ионов (рассматривается бинарный электролит). Обозначения A^{\pm} и B^{\pm} расшифрованы в [7] и имеют довольно громоздкий вид. Мы, однако, пренебрежем, так же как в [7], ионоосмотическими поправками в скорости течения. (Эти поправки не изменяют вида интересующей нас зависимости L_{12} от p .) Тогда:

$$A^{\pm} = B^{\pm} = \Gamma_0^{\pm} z^{\pm} / a, \quad (15)$$

$$\Gamma_0^{\pm} = \int_a^{\infty} \tilde{\gamma}_0^{\pm}(x) dx, \quad (16)$$

$$\tilde{\gamma}_0^{\pm} = \gamma_0^{\pm} / c_0; \quad \gamma_0^{\pm} = c_{\infty}^{\pm} [\exp(\mp z^{\pm} \tilde{\Phi}_{eq}) - 1], \quad (17)$$

$$\Gamma_1^{\pm} = \int_a^{\infty} \tilde{\gamma}_0^{\pm}(x) (x - a) dx; \quad (18)$$

$\tilde{\Phi}_{eq}$ — безразмерный потенциал равновесного ДЭС. Для упрощения рассмотрим симметричный электролит: $z^{+} = z^{-} = z$; $D^{+} = D^{-} = D$. Тогда, как показано в [3],

$$\Gamma_0^{\pm} = \frac{2 [\exp(\mp z \tilde{\zeta} / 2) - 1]}{z \kappa}, \quad (19)$$

$$\Gamma_1^{\pm} = \frac{4}{\kappa^2 z} \ln [(\exp(\mp z \tilde{\zeta} / 2) + 1) / 2]. \quad (20)$$

Заметим, что

$$\Gamma_0^{+} + \Gamma_0^{-} = \frac{2a}{z} \text{Rel}. \quad (21)$$

Для такого электролита после некоторых преобразований приведенных формул получаем

$$L_{12} = \frac{\varepsilon RT}{6\pi\eta F} \frac{1}{F_{c, \text{ц}}} \left[\frac{3}{2} \tilde{\zeta} - 6 \frac{\frac{2}{z} \text{sh}(z \tilde{\zeta} / 2) \ln \text{ch}(z \tilde{\zeta} / 4) + \tilde{\zeta} \text{sh}^2(z \tilde{\zeta} / 4)}{\kappa a F_{c, \text{ц}} + 8 \text{sh}^2(z \tilde{\zeta} / 4)} \right], \quad (22)$$

где введены обозначения для структурных коэффициентов электрического сопротивления для сферических (F_c) и цилиндрических ($F_{\text{ц}}$) частиц:

$$F_c = \frac{1 + p/2}{1 - p}; \quad F_{\text{ц}} = \frac{1 + p}{1 - p}. \quad (23)$$

Эти коэффициенты могут быть получены без использования ячеечной модели [8]. Интересно, что в выражение для L_{12} зависимость от p вошла лишь в виде коэффициента $F_{c, \pi}$. Этот факт позволяет предположить, что формула (22) может быть обобщена путем выбора соответствующего F для частиц произвольной формы.

Выражения для электропроводности дисперсии сферических (L_{22}^c) и цилиндрических (L_{22}^π) частиц при $\kappa a \gg 1$ выведены в [7, 9]. Выпишем их в удобном для нас виде:

$$L_{22}^c = K \frac{(1-p)(1+p/2) + (2+p/2+2p^2) \operatorname{Re} l}{(1+p/2)^2 + (1-p)(2+p) \operatorname{Re} l}, \quad (24)$$

$$L_{22}^\pi = K \frac{(1-p)(1+p) + 2(1+p^2) \operatorname{Re} l}{(1+p)^2 + 2 \operatorname{Re} l (1-p^2)}. \quad (25)$$

Теперь запишем выражение для электрофоретической подвижности:

$$\begin{aligned} \tilde{u}_{ef}^c = \frac{3}{2} \tilde{\zeta} \frac{(1-p)(1+p/2) + 2(1-p)^2 \operatorname{Re} l}{(1-p)(1+p/2) + (2+p/2+2p^2) \operatorname{Re} l} \times \\ \times \left[1 - \frac{4}{\tilde{\zeta}} \frac{(2/z) \operatorname{sh}(z\tilde{\zeta}/2) \ln \operatorname{ch}(z\tilde{\zeta}/4) + \tilde{\zeta} \operatorname{sh}^2(z\tilde{\zeta}/4)}{\kappa a (1+p/2)/(1-p) + 8 \operatorname{sh}^2(z\tilde{\zeta}/4)} \right], \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \tilde{u}_{ef}^\pi = \frac{3}{2} \tilde{\zeta} \frac{(1-p^2) + 2 \operatorname{Re} l (1-p)^2}{(1-p^2) + 2 \operatorname{Re} l (1+p^2)} \times \\ \times \left[1 - \frac{4}{\tilde{\zeta}} \frac{(2/z) \operatorname{sh}(z\tilde{\zeta}/2) \ln \operatorname{ch}(z\tilde{\zeta}/4) + \tilde{\zeta} \operatorname{sh}^2(z\tilde{\zeta}/4)}{\kappa a (1+p)/(1-p) + 8 \operatorname{sh}^2(z\tilde{\zeta}/4)} \right]. \end{aligned} \quad (27)$$

4. Проанализируем полученные для \tilde{u}_{ef} выражения (26) и (27). В предельном случае одной частицы ($p = 0$) формулы для \tilde{u}_{ef}^c, π сводятся к одной:

$$\tilde{u}_{ef} = \frac{3}{2} \tilde{\zeta} \left[1 - \frac{4}{\tilde{\zeta}} \frac{(2/z) \operatorname{sh}(z\tilde{\zeta}/2) \ln \operatorname{ch}(z\tilde{\zeta}/4) + \tilde{\zeta} \operatorname{sh}^2(z\tilde{\zeta}/4)}{\kappa a + 8 \operatorname{sh}^2(z\tilde{\zeta}/4)} \right], \quad (28)$$

которая, как и следовало ожидать, совпадает с формулой Духина—Семенихина [3].

Предельное значение (28) при $\tilde{\zeta} \rightarrow \infty$ равно $3 \ln 2/z$; для произвольного же p , как следует из (26), (27),

$$\lim_{\tilde{\zeta} \rightarrow \infty} \tilde{u}_{ef}^c = \frac{3 \ln 2}{z} \frac{2(1-p)^2}{(2+p/2+2p^2)}, \quad (29)$$

$$\lim_{\tilde{\zeta} \rightarrow \infty} \tilde{u}_{ef}^\pi = \frac{3 \ln 2}{z} \frac{(1-p)^2}{1+p^2}, \quad (30)$$

т. е. с увеличением p предельное значение \tilde{u}_{ef} убывает. Это и понятно, так как конечность \tilde{u}_{ef} при $\tilde{\zeta} \rightarrow \infty$ связана с наличием концентрационной поляризации частиц. При бесконечно большой поверхностной проводимости тангенциальная составляющая электрического поля у поверхности частицы в области ДЭС обращается в нуль, и лишь наличие перепада концентрации ионов за пре-

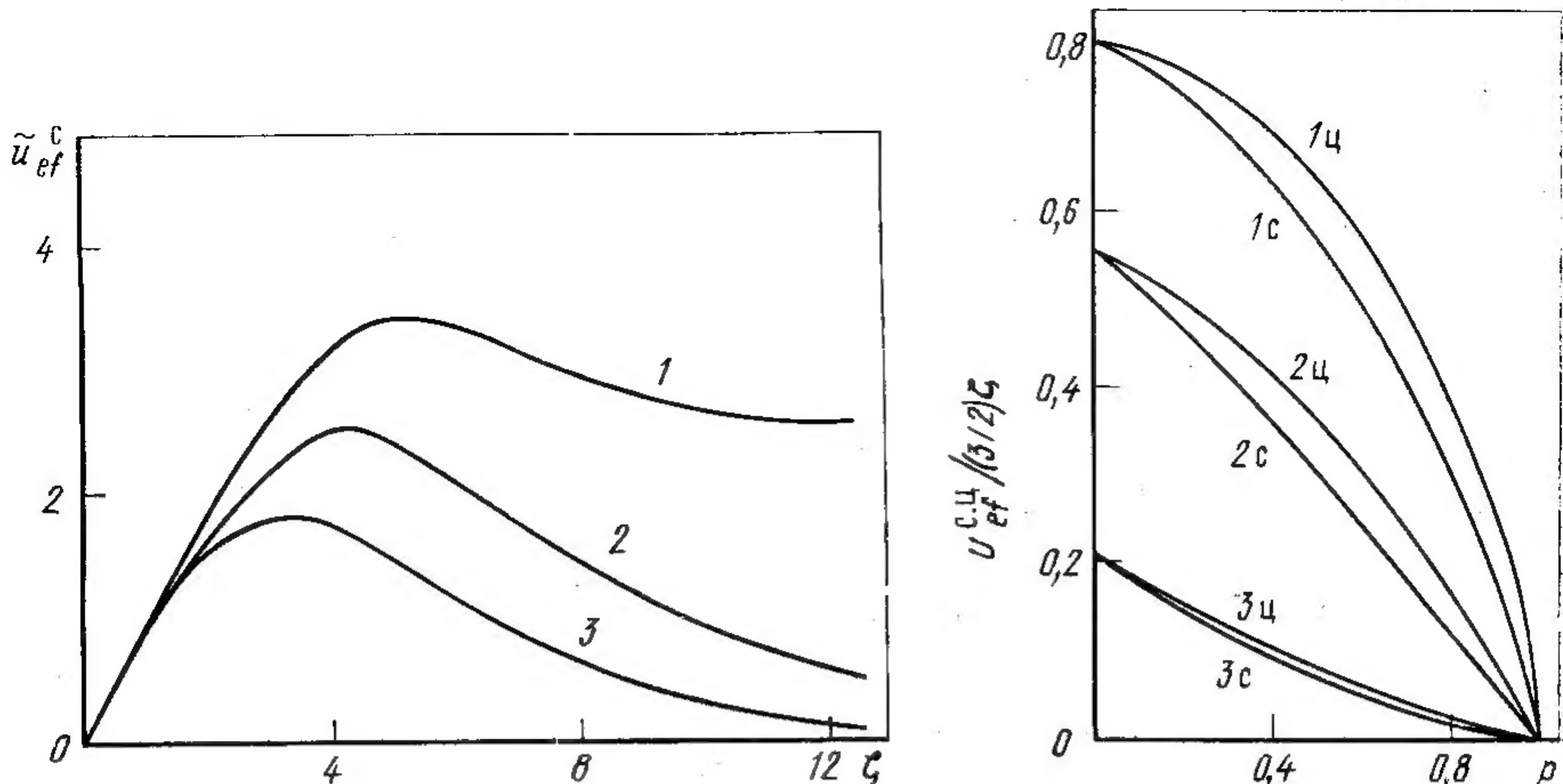


Рис. 1. Зависимость \tilde{u}_{ef} от ζ при $P = 0$ (кривая 1), 0,3 (кривая 2) и 0,7 (кривая 3) для системы сферических частиц

Рис. 2. Сравнение \tilde{u}_{ef} для сферических (кривые 1с — 3с) и цилиндрических (кривые 1ц — 3ц) частиц

делами ДЭС и связанного с этим концентрационного дипольного момента не позволяет скорости электрофореза также обратиться в нуль. Увеличение же объемной доли, как отмечалось в [9], приводит к уменьшению концентрационной поляризации, а значит, к уменьшению предельного значения \tilde{u}_{ef} , что видно из рис. 1.

Для ответа на вопрос, начиная с каких объемных долей следует переходить от формулы Духина—Семенихина к более сложным формулам (26), (27), также обратимся к рис. 1. Как видно из рисунка, при $ka = 30$ и $|\tilde{\zeta}| \geq 3$ влияние взаимодействия частиц на величину \tilde{u}_{ef} существенно; при больших ka формула (28) справедлива, очевидно, для больших $|\tilde{\zeta}|$.

Отметим еще раз тот факт, что формула Духина—Семенихина справедлива как для сферических, так и для цилиндрических частиц. Формулы же (26), (27) говорят о том, что в концентрированной дисперсной системе \tilde{u}_{ef} зависит не только от объемной доли, но и от формы частиц. В частности, для фиксированных значений r , $\tilde{\zeta}$, ka всегда $|\tilde{u}_{ef}^n| \geq |\tilde{u}_{ef}^c|$, т. е. \tilde{u}_{ef}^n отличается от предела Смолуховского меньше, чем \tilde{u}_{ef}^c . Этот факт связан с тем, что при одинаковом радиусе a средняя кривизна цилиндрической поверхности меньше кривизны сферической поверхности, а потому поляризация ДЭС в первом случае сказывается меньше, чем во втором. Однако, как видно из рис. 2, величины \tilde{u}_{ef}^n и \tilde{u}_{ef}^c все же достаточно близки при одинаковых значениях параметров.

Известно много попыток усовершенствования формулы Смолуховского с целью учета в ней поверхностной проводимости частиц. Одной из таких попыток [8] была замена электропроводно-

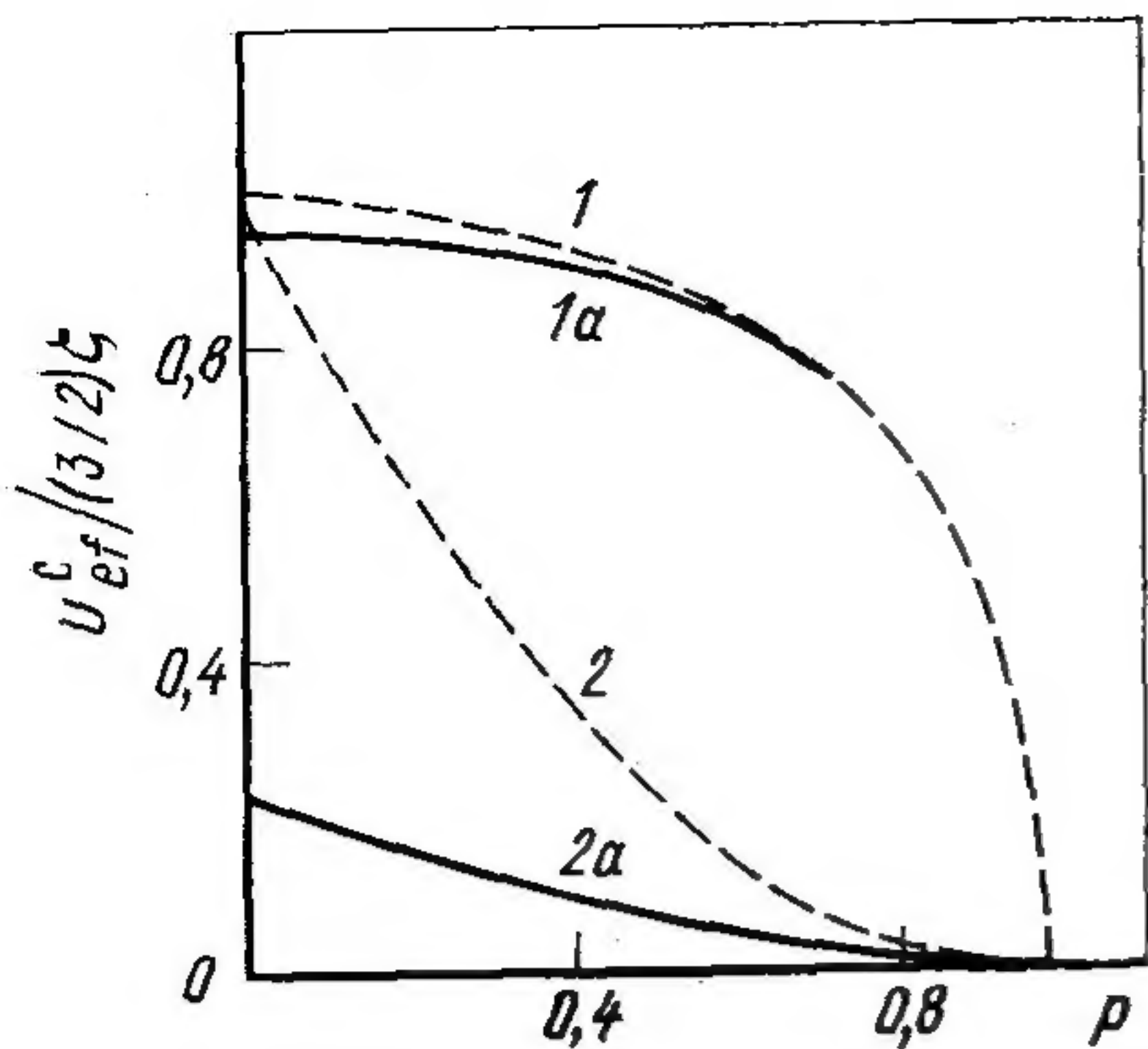


Рис. 3. Сравнение \tilde{u}_{ef}^c , полученной ячейным методом (кривые 1а, 2а), с \tilde{u}_{ef}^{c*} , вычисленной по формуле (35) (кривые 1, 2)

1, 1а — $\kappa a = 30$, $\zeta = 2$, $Re l \approx 0,04$; 2, 2а — $\kappa a = 30$, $\zeta = 10$, $Re l \approx 5$

сти электролита K в формуле Смолуховского для электроосмотического переноса

$$P_{см} = \frac{I_1}{I_2} = - \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi\eta K} \quad (31)$$

на электропроводность электролита в порах дисперсной системы K_p , которую Бриггс (см. [8]) предложил определять по формуле

$$K_p = \frac{K R_{c \rightarrow \infty}}{R}, \quad (32)$$

где R — электрическое сопротивление дисперсной системы; $R|_{c \rightarrow \infty}$ — значение R при бесконечно тонком ДЭС.

В наших обозначениях

$$K_p = K \frac{L_{22}}{L_{22}|_{Re l=0}}. \quad (33)$$

Тогда усовершенствованное выражение для электроосмотического переноса будет иметь вид:

$$P_{см}^* = - \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi\eta K_p} = - \frac{\varepsilon \zeta}{4\pi\eta K} \frac{1}{L_{22} F}, \quad (34)$$

а

$$\tilde{u}_{ef}^{c*} = \frac{3}{2} \zeta \frac{p(1-p)(1+p/2) + (1-p)^2 Re l}{(1-p^2) + (2+p/2+2p^2) Re l}, \quad (35)$$

$$\tilde{u}_{ef}^{c*} = \frac{3}{2} \zeta \frac{(1-p^2) + 2 Re l (1-p)^2}{(1-p^2) + 2 Re l (1+p^2)}. \quad (36)$$

Описанный выше способ определения \tilde{u}_{ef}^{c*} является непоследовательным, так как он учитывает наличие поверхностной проводимости, оставляя без внимания неразрывно связанное с ней явление концентрационной поляризации.

Сравнение \tilde{u}_{ef}^c с \tilde{u}_{ef}^{c*} , проведенное на рис. 3, показывает, что при малых p , когда концентрационная поляризация велика, величины \tilde{u}_{ef}^c и \tilde{u}_{ef}^{c*} сильно различаются, при увеличении же p концентрационная поляризация убывает, а указанные величины сближаются.

Отметим в заключение, что полученная зависимость кинетического коэффициента L_{12} от F , ζ и κa может быть использована для восстановления значения электрокинетического потенциала ζ по определенным в комплексных электроповерхностных исследованиях электропроводности дисперсной системы $K_d = L_{22}$ и электрофоретической подвижности u_{ef} . Для сферических и цилиндрических частиц значение структурного параметра F может

быть определено экспериментально и вычислено по формулам (23). Для систем дисперсных частиц иной формы (или диафрагм) F определяется экспериментально или вычисляется по формуле Фрике (см. [8]).

*Институт коллоидной химии и химии воды АН УССР
им. А. В. Думанского, Киев*

ЛИТЕРАТУРА

1. Zong Richard P., Ross S. The effects of the overlap of double layers on electrophoretic mobilities of polydisperse suspensions.— J. Colloid and Interface Sci., 1968, vol. 26, N 3, p. 434—445.
2. Алексеев О. Л. Исследование электроосмоса в высокодисперсных системах.— В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1975, с. 16—33.
3. Духин С. С., Дерягин Б. В. Электрофорез. М.: Наука, 1976. 328 с.
4. Хапель Д., Бреннер Г. Гидродинамика при малых числах Рейнольдса. М.: Мир, 1976. 680 с.
5. Шолов В. Н., Жарких Н. И., Борковская Ю. Б. Теория неравновесных электроповерхностных явлений в концентрированных дисперсных системах. I. Применение метода термодинамики необратимых процессов к ячеечной модели концентрированной дисперсии.— Коллоид. журн., 1981, т. 43, № 3, с. 540—546.
6. Жарких Н. И., Шолов В. Н. Теория коллективного электрофореза сферических частиц в приближении Генри.— Коллоид. журн., 1981, т. 43, № 6, с. 1061—1067.
7. Жарких Н. И., Борковская Ю. Б. Теория неравновесных электроповерхностных явлений в концентрированных дисперсных системах. II. Расчет кинетических коэффициентов в системе цилиндрических частиц с тонким двойным слоем.— Коллоид. журн., 1981, т. 43, № 4, с. 652—659.
8. Духин С. С. Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем. Киев: Наук. думка, 1975. 245 с.
9. Борковская Ю. Б., Жарких Н. И., Дудкина Л. М. Электропроводность концентрированных дисперсных систем в приближении тонкого двойного слоя.— Коллоид. журн., 1982, т. 44, № 4, с. 645—653.

УДК 541.183:537

ЗАВИСИМОСТЬ ζ -ПОТЕНЦИАЛА ЧАСТИЦ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И АМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИЙ SiO_2 ОТ ВРЕМЕНИ ИХ НАХОЖДЕНИЯ В РАСТВОРЕ

Ю. М. Чернобережский, Е. В. Голикова, Е. В. Малкес,
В. И. Кучук, Я. Л. Шайович

Строение двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела твердое тело—раствор, и в частности окисел—раствор, привлекает внимание многих исследователей. Это связано с тем, что до сих пор остаются невыясненными вопросы соотношения потенциалов ДЭС, возможность и условия образования ионопроницаемого (или гель-) слоя на поверхности твердого тела, протяжен-